# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-172852

(43)Date of publication of application: 26.07.1991

(51)Int.CI.

G03G 5/05

(21)Application number: 01-312376

(71)Applicant: MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing:

01.12.1989

(72)Inventor: FUSE MASAHIRO

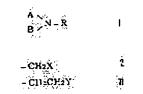
OTSUKA SHIGENORI

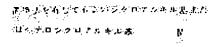
## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance ozone resistance and electrophotographic characteristics by incorporating a specified amine compound.

CONSTITUTION: The electrophotographic sensitive body is enhanced in ozone resistance and electrophotographic characteristics, such as sensitivity and residual potential stability, and further, in durability and stability by laminating a photosensitive layer containing an electric charge generating material, a charge transfer material, and the amine compound represented by formula I in which each of A and B is a group optionally same or different and selected from optionally substituted cycloalkyl and heterocycloalkyl groups and groups of formulae II and III; R is H, optionally substituted alkyl and such cycloalkyl and such aralkyl; and each of X and Y is an aromatic or aromatic heterocyclic group, a cycloalkyl or heterocycloalkyl group both optionally substituted.





# ⑲ 日本 国特 許 庁(JP)

⑩特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-172852

Solnt. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

**國公開** 平成3年(1991)7月26日

G 03 G 5/05 103 B

6906-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

**公発明の名称** 

電子写真感光体

创特 願 平1-312376

**②出** 願 平1(1989)12月1日

@発 明 者 布 施 昌 宏

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

総合研究所内

四発 大 塚 徳

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

総合研究所内

勿出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

四代 理 人 弁理士 長谷川 外1名

# 明

1. 発明の名称

電子写真感光体

- 2、特許請求の範囲
  - (1) 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生物 質、電荷移動物質および下記一般式(I)で表され るアミン化合物を含有する感光層を有することを 特徴とする電子写真感光体。

$$\frac{A}{R} N - R \tag{I}$$

(ただし、A、Bはそれぞれ下記i) ii) iii)より選ば れ、同一であっても、異なっても良い。

- i) -CH<sub>2</sub>X
- ii) CH2CH2Y

ただし

X,Yは、それぞれ芳香族残基、芳香族複 素環残基、シクロアルキル基、またはヘ テロシクロアルキル基を表し、これらは 置換基を有しても良い。

iii) 置換基を有してもよいシクロアルキル共また

はヘテロシクロアルキル基

また、Rは、水素、アルキル基、シクロアルキル 基、またはアラルキル基を表し、アルキル基、シ クロアルキル基、およびアラルキル基は置換基を 有してもよい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真感光体に関するものであ る。詳しくは、耐オゾン性に優れ、安定性、耐久 性に優れた電子写真感光体に関するものである。 (従来の技術)

従来、電子写真感光体には、セレン、セレンニテ ルル合金、セレン化ヒ素、硫化カドミウムなどの 無機系光導電物質が広く用いられてきた。

近年有機系の光導電物質を感光層に用いる研究 が盛んになり、大量生産に適していることや安全 性の高いものが出来る可能性を持つ事から、特に 光を吸収して電荷キャリアーを発生する機能と、 発生した電荷キャリアーを移動させる機能を分離 した、電荷発生層および電荷移動層からなる積層

型の感光体が考案され研究の主流となっている。 積層型感光体はそれぞれ効率の高い電荷発生作用 及び電荷移動作用を有する有機化合物を組合せる ことによって高感度な感光体が得られ実用化に 至っている。このような積層型電子写真感光体は 電荷発生層の上に電荷移動層を積層していること、また電荷移動層が通常正孔移動機能しか持た ないため、負に帯電した場合にのみ感度を有し、 負荷電下で使用される。

一方、電子写真方法において、感光体の帯電は 通常コナ放電によって行われるが、負のコロナ 放電は正のコウ放電に比べワイヤー方向に均った な放電をさせることが難しく、従って帯電の中心と を得る事が難しいこと、従来技術の中心と たセレン系の感光体が正帯電であったこの の系で使用されていた現像利用したいたのの セスについても従来技術を利用したいたのの セスについても従来技術を利用したいたのの できる有機系感光体も検討されて 電で使用できる有機系感光体も検討されて 電で使用できる有機系感光体の 電で発生層 に積層したいわゆる逆二層型の感光体、 電が移動層、電荷発生層 の順に積層したいわゆる逆二層型の

ている。これら酸化性のガスは感光層中の材料を 化学変化させ種々の特性変化をもたらす。例えば 帯電電位の低下、残留電位の上昇、表面抵抗の低 下による解像力の低下などがみられ、その結果著 しく画質を低下させ、感光体の寿命を短くしてい る。これにたいして、コロナ帯電器の周りのガス を効率よく排気、置換し、感光体への影響を避け ようとする工夫がなされたり、感光層に酸化防止 剤、安定剤を添加し劣化を防ぐ提案もされてい る。たとえば特開昭62-105151号公報に示される 分子内にトリアジン環及びヒンダードフェノール 骨格を有する酸化防止剤の添加、特開昭63-18355 号公報には特定のヒンダードアミンの添加が記載 されている。また、特開昭63-4238号公報、特開 昭63-216055号公報にはトリアルキルアミン、芳 香族アミンの添加についての記載がある。

#### (発明が解決しようとする課題)

しかしながらこれら従来の技術によってもいま だ十分な耐オゾン性の効果が得られなかったり、 このような酸化防止剤等の添加によって感度や残 移動媒体中に電荷発生物質の粒子を分散した分散型感光体が提案され検討が行なわれている。逆二層、分散型感光体では入射光は表面で吸収され、キャリアーの発生する領域が表面付近となり正帯電で使用される。

留電位などの電子写真特性を悪化させる等実用上 十分な効果しか得られなかったのが現状である。 (課題を解決するための手段)

本発明者らは、電荷発生物質、電荷移動物質を 有する有機感光体の耐オゾン性の改良について鋭 意検討を行なった結果、特定のアミン化合物を感 光層に添加することによって、著しく耐オゾン性 が向上しかつ電気特性の優れた感光体が得られる 事を見出し本発明を完成させるに至った。

即ち本発明の要旨は、導電性支持体上に、少な くとも電荷発生物質、電荷移動物質および下記一 般式(I)で表されるアミン化合物を含有する感光 層を有することを特徴とする電子写真感光体に存 する。

$$\frac{A}{R} N - R \tag{1}$$

(ただし、A、Bはそれぞれ下記i) ii) iii)より選ば れ、同一であっても、異なっても良い。

- i) -CH2X
- ii) CH2CH2Y

(3)

ただし

X, Yは、それぞれ芳香族残基、芳香族復 素環残基、シクロアルキル基、またはヘ テロシクロアルキル基を表し、これらは 置換基を有しても良い。

iii) 置換基を有してもよいシクロアルキル基また はヘテロシクロアルキル基

また、Rは、水素、アルキル基、シクロアルキル基、またはアラルキル基を表し、アルキル基、シクロアルキル基、およびアラルキル基は置換基を有してもよい。)

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の感光層は少なくとも電荷発生物質、電 荷移動物質を含有する。さらに具体的な構成とし て

- 導電性支持体上に電荷発生物質を主成分とする 電荷発生層、電荷移動物質およびパインダー樹 脂を主成分とした電荷移動層をこの順に積層し た積層感光体。
- 導電性支持体上に電荷移動物質及び バインダー

ネートしたり、金属、導線性酸化物などを蒸着あるいはスパッターした、あるいは金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、酸化スズなどの導電性物質を必要に応じてバインダー樹脂とともに塗布するなどの導電化処理をほどこしたプラスチックフィルム、プラスチックドラム、ガラスドラム、紙などが挙げられる。

本発明に使用される電荷発生物質としては、無機、有機種々の電荷発生物質が使用できる。例えば、無機系の電荷発生物質としては無定形セレン、セレンーテルル合金、三方晶セレン、三セレン化と素等のセレンを主成分とした各種合金材料;硫化合物半導体材料;無定形シリコン、水素化シリコン等公知の材料が像粒子の状態で使用される。又、有機系の電荷発生物質としてフタロシアニン顔料、ペリレン顔料、多環キノン類、キナクリドン顔料、ペリレン質料、スクアリリウム塩、アゾ顔料などが使用できる。

なかでもフタロシアニン顔料、アゾ顔料がより

樹脂を主成分とする電荷移動層、電荷発生物質 を主成分とする電荷発生層をこの順に積層した 逆二層感光体。

 導電性支持体上に電荷移動物質及びバインダー 樹脂を含有する層中に電荷発生物質を分散させた、分散型感光体。

のような構成が基本的な形の例として挙げられ る。

これらの感光層はロールコーティング、パーコーティング、ディップコーティング、スプレイコーティング等公知の方法によって導電性支持体上に形成される。必要に応じて導電性基体と感光層のあいだにはポリアミド、ポリウレタン、酸化アルミニウムなどのパリアー層が設けられていてもよい。また感光層表面に必要に応じてポリアミド、熱硬化性シリコーン樹脂、架橋アクリル樹脂等よりなる保護層を設けていてもよい。

導電性支持体としては種々公知のものが使用できる。例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレススチール等の金属ドラム;金属箔をラミ

好ましい材料として使用できる。フタロシアニン 顔料として、下記一般式で書かれるものが例示で きる。

上記 MとしてCu、Fe、Mg、Si、Ge、Sn、Pb、InCl、GaCl、AlCl、TiO等の金属原子含有のフタロシアニン、水素原子が2ケ付加した無金属フタロシアニンなどがあげられる。Xとしては、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子などがあげられ、mは0から4の整数をあらわす。

上記アゾ顔料としては種々のものがあげられる が、より好ましい材料として下記一般式で示され るカップラー成分を少なくとも1個有するモノアゾ 顔料、ピスアゾ顔料、トリスアゾ顔料その他ポリ アゾ顔料があげられる。

但し、式中Aは芳香族炭化水素の2価基、または 窒素原子を環内に含む複素環の2価基を示す。

電荷発生物質は積層構造の場合には電荷発生層を構成する主成分として使用され、例えば蒸着、スパッターの様な方法で成膜した均一な層として問いられてもよく、また微粒子の形でパインを出して出れている。この場合パインダー樹脂としてはポリむート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリピニルホルマールといってリピニルホーンサール樹脂、フェノキシ樹脂、セレースエステル、セルロースエーテル、ウレタン樹

アニリン誘導体、スチルペン誘導体が挙げられ る。

電荷輸送物質とともに使用されるバインダー樹脂としては種々の公知の樹脂が使用できる。ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリレート樹脂、シリコーン樹脂などの熱可塑性樹脂や硬化性の樹脂が使用できる。とくに摩耗、傷の発生の少ないポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。ポリカーボネート樹脂のビスフェノールC、ピスフェノール

電荷移動物質とパインダー樹脂の配合比率は、 樹脂100重量部に対して例えば20~200重量部、好ましくは40~150重量部の範囲で配合される。積層感光体の場合電荷移動層として上記の成分を主成分として形成されるが電荷移動層の膜厚としては通常5~50µm、好ましくは10~40µmで使用され 脂、エポキシ樹脂など各種パインダー樹脂が使用できる。電荷発生物質とパインダー樹脂との組成比は通常重量比で100対10ないし5対100の範囲が好ましく、またこの層には電荷移動物質が混合されていてもよい。電荷発生層の膜厚は通常0.1~10 umで使用されることが好ましい。また前記のような分散型の感光層構成の場合には電荷発生物質は微粒子の形で電荷輸送物質及びパインダー樹脂を有するマトリックス中に分散される。

本発明に使用される電荷輸送物質としては電子 写真感光体に用いられる種々の公知のものがあげ られる。カルパゾール、インドール、イミダゾー ル、チアゾール、オキサジアゾール、ピラゾー ル、ピラゾリン等の複素環を有する化合物;フェ ニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルア ミン等のアニリン誘導体;ヒドラゾン誘導体;スチ ルベン誘導体;あるいはこれらの化合物からなる 基を主鎖あるいは側鎖に有する重合体等の電子供 与性物質があげられる。

特に好ましい物質として、ヒドラゾン誘導体、

る。

分散型の感光体の場合、上記のような配合比の 電荷移動物質及びバインダー樹脂を主成分とする マトリックス中に電荷発生物質が微粒子で分散されるがその粒子径は十分小さいことが必要であり、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以 下で使用される。感光層内に分散される電荷発生 物質の量は少なすぎると十分な感度が得られず、 多すぎると帯電性の低下、感度の低下などの弊害 があり、例えば、好ましくは0.5~50重量%の範囲 で、より好ましくは1~20重量%の範囲で使用される。感光層の膜厚は通常5~50μm、より好ましく は10~40μmで使用される。

本発明に使用されるアミン化合物は前述した通 り下記一般式(I)で表される化合物である。

$$\frac{A}{B} N - R \tag{I}$$

(ただし、A、Bはそれぞれ下記i) ii) iii)より選ばれ、同一であっても異なってもよい。

i) - CH<sub>2</sub>X

構造

化合物番号

(1)

#### ii) - CH2CH2Y

(4)

(5)

(6)

(7)

(8)

(9)

ただし、X,Yは、それぞれフェニル基、ナフチル基、アンスリル基等の芳香族残基;チオフェニル基等の芳香族複素環残基;シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基;テトラヒドロピラニル基等のヘテロシクロアルキル基を表し、これらは、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子などのような道換基を有してもよい。

iii) シクロヘキシル基、シクロベンチル基などのシクロアルキル基またはテトラヒドロピラニル基等のヘテロシクロアルキル基。これらはアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有してもよい。

Rは、水素、アルキル基、シクロアルキル基または、アラルキル基を表し、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基はそれぞれ、アルキル基、アリールオキシ

基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子などのような置換基を有してもよい。このRは炭素数3以上であることが好ましく、特にターシャリブチル基、ベンジル基、デシル基のような立体的にかさ高いものが好ましい。)

この様な一般式で表される化合物の具体的な例を以下の表1に示す。

表 1 例示化合物

	CH <sub>2</sub> NH
(2)	CH2 N - CH2CH2OH
(3)	H <sub>2</sub> CO CH <sub>2</sub> N CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
(10)	$0 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow N - CH_2 \longrightarrow 0$
(11)	CH <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> H
(12)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> N - C - CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
(13)	CH2CH2 N - CH2CH2
(14)	H CH2CH2 N - CH2CH2 H
(15)	H N-CH <sub>2</sub> -O-OH

(16) S CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub> S CH<sub>2</sub>

(17) (0)

これらアミン化合物は感光層の全層もしくは一部の層に添加される。表面より劣化が進行する事から、少なくとも表面層には添加されている事が好ましい。また保護層やプロッキング層を有する場合にはこれらの層にも必要に応じて添加される。アミン化合物の添加量はその層内に重量比で通常0.1~20重量%、より好ましくは1~16重量%添加される。

更に本発明の感光層には成膜性、可とう性、機 械的強度等を向上させるための公知の可塑剤、残 留電位の蓄積を抑制するための添加剤、分散安定 性向上のための分散補助剤、塗布性を改善するた めのレベリング剤、例えばシリコーンオイル、そ

一方シクロヒキサノン380部に下記の繰返し構造 単位を有するポリカーポネート樹脂 (粘度平均分子 量:約22000)50部、

下記構造を有するヒドラゾン化合物50部、および 前述の表1中(2)で示されるアミン化合物1.5部を溶 解し、更に上記予備分散液を加え、ホモジナイ ザーによって本分散処理を行ない、塗布液を得 た。

の他の添加剤が添加されていてもよい。

#### (発明の効果)

本発明の電子写真感光体は優れた電子写真特性 を有し、システムから発生するオゾン、窒素酸化 物の影響を受けにくく、繰返し使用しても安定し た特性および面質を有しきわめて高い耐久性をも つ感光体である利点を有する。

本発明の感光体は電子写真式複写機のほか、各 種プリンターなど、電子写真の広い応用分野に用 いる事が出来る。

#### (実施例)

次に本発明を実施例により更に詳細に説明する が、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施 例によって限定されるものではない。

なお、実施例中に「部」とあるのは、重量部を 表す。

#### 実施例 1

下記構造を有するピスアゾ化合物5部にシクロへ キサノン180部を加え、サンドグラインドミルに よって予備分散を行なった。

この塗布液をアルミニウムを蒸着したポリエステルフィルムの上に乾燥後20µmの膜厚となるよう塗布し、サンブル 1A を得た。

このサンブル 1A の電子写真特性を測定したところ、初期帯電圧は+721V、表面電位を500Vから250Vにまで減衰させるに必要な該光量 E 1/2 は 3.2 luxsec、露光10秒後の残留電位+8Vであった。

次にこの感光体の耐オゾン性を調べるため、コロナ放電雰囲気下にサンブルを放置した。箱の中にコロナ帯電器を置き-7kVの電圧を引加し、箱にもうけたファンによって空気を循環させ均一な雰囲気を作った。この時のオゾン濃度は25ppmであった。この雰囲気に5時間さらした後19時間大気下で保存し、さらにこのオゾン雰囲気に5時間さらした後のこれらの感光体の特性を調べたところ初期に+721Vであった帯電圧は+758Vとほとんど変化しなかった。

次に、アミン化合物として(4)(6)(7)(9)(13)を添加した以外は、サンブル 1A と同様にして、サンブル  $1B\sim 1F$  を作成した。

#### 比較例 1

比較のためアミン化合物を除いたことの他は実施例1と同様にして比較サンプル1Gを作成した。つぎにアミン化合物として有機系電子写真感光体に添加することが公知である下記のアミン化合物(i)~(iv)を添加した事を除けば他は同様にして比較サンプル1H~1Kを作成した。

#### (i) N(n-C10H21)3

表 2

	添加化合物		初期特性		O <sub>3</sub> 聯茲後	
サンプル			帝電圧 (V)	感度 B1/2 (lux-sec)	帝定圧 (V)	<b>建位*</b> 1 保持率(%)
サンプル IA	例示化合物	(2)	721	3.2	758	105
133	•	(4)	591	1.2	590	100
10	•	(6)	662	1.7	669	101
σι	٠	(7)	663	1.0	623	94
1E	•	(9)	709	2.8	666	94
1 <b>P</b>	•	(13)	711	3.5	747	105
比較						
サンプル 1G	なし		580	0.9	157	27
1H	公知アミン 化合物	(i)	583	12.1	626	107
11	•	(ii)	621	15.0	581	94
1.J		(iii)	793	15以下	765	96
1K	•	(iv)	620	8.5	608	98
11.	внт		608	0.9	316	52

\*) 章位保持率 = O<sub>3</sub> 等 **3** 後の 帝電圧 × 100 (%)

つぎにアミン化合物の代りに同様に感光層に添加することが公知の酸化防止剤であるジ・t-ブチル、ヒドロキシトルエン(以下、BHTと略する)を等量添加したことを除いては全く同様にして比較サンブル1Lを作成した。

これらのサンブルについても実施例1と同様にして電子写真特性、耐オゾン性を評価した。その結果を下記の表2に示す。これから判るように実施例の感光層は感度も優れ、かつ耐オゾン性にも優れているが、本発明のアミン化合物を添加しないとオゾン曝露によって著しく帯電圧の低下が見られる事、比較サンブルのように公知のアミン化合物の添加ではオゾン曝露による電位の変化は改善されるが、初期の感度が著しく低下してしまう事が判る。又公知の酸化防止剤であるフェノール系の酸化防止剤では効果が不十分な事も判る(比較サンブル1L)。

#### 実放例 2

実施例1で使用したのと同じピスアゾ化合物1部をジメトキシエタン20部に加えサンドグラインダーで分散処理をした後、ポリピニルアセタール樹脂(電気化学工業)(観製、商品名 電化プチラール#6000C)0.5部をジメトキシエタン10部に溶解した溶液に加え分散液を得た。この液をアルミニウムを蒸着した75µmの厚みのポリエステルフィルム上に乾燥後で0.4g/m²の塗布量となるよう塗布し、電荷発生層を形成した。

この電荷発生層上にN-メチルカルパソールジフェニルヒドラゾン90部、ポリカーボネート樹脂 (三菱化成(特製、ノバレックス7030A)100部、表 1 の例示化合物 (4)3部及び下記の電子吸引性化合物 4 部をジオキサン700部に溶解した溶液を乾燥後の膜厚が20μmとなるように塗布して電荷移動層を形成しサンブル 2A を作成した。

次に、アミン化合物として、例示化合物 (6)、(7) を添加した以外はサンプル 2A と同様にして、サン プル 2B、2C を作成した。

$$NC$$
 $C = CH$ 
 $OC$ 
 $C$ 
 $OC$ 
 $C$ 

### 比較例 2

比較のため、アミン化合物を添加しないことを除いて実施例2と同様にして、比較サンブル2Dを作成した。又例示化合物(4)のかわりに比較例1で使用した公知アミン化合物(iv)を添加したことを除いて全く同様にして比較サンブル2Eを作成した。

次に、感度 E1/2 の代りに、表面電位500Vを100Vにまで減衰させるに必要な露光量 E1/5 を求める以外は実施例 1 と同様にして、これらのサンプルの電子写真特性、耐オゾンを評価した。その結果を以下の表3に示す。これより、公知のアミン化合物の添加は感度低下、高いレベルの残留電位など特性の低下が激しいという欠点を有するのに対して、本発明のサンブルである 2A~2C は感度、残留電位ともに優れた特性を示すとともに、耐オゾン性にも優れている事が判る。

表 3

		初期特性			O <sub>3</sub> 聯路後
サンブル	添加化合物	带 <b>定</b> 压 (V)	感度 E1/5 (lux·Sec)	残智電位 (V)	型 位 保持率 (%)
サンブル 2A	例示化合物 (4)	- 748	2.12	- 15	98
2B	» (6)	- 754	2.34	- 20	99
2C	<b>*</b> (7)	-760	1.92	- 12	97
比較					
サンブル 2D	なし	-770	1.80	-7	85
2E	公知アミン 化合物 (iv)	-784	6.00	- 50	98

出 願 人 三菱化成株式会社 代理人并理士 <del>并理士</del> 長谷川 一 ほか1名